

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009655043

WPI Acc No: 1993-348594/199344

XRAM Acc No: C93-154749

**Water-based dispersion of coloured resin for printing inks etc. - obtd.
by emulsion polymerising monomer mixt. contg. conjugate diene and
ethylenically unsatd. monomers and functional monomer mixt. then dyeing**

Patent Assignee: MIKUNI SHIKISO KK (MIKU-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5255567	A	19931005	JP 9258418	A	19920316	199344 B
JP 3063868	B2	20000712	JP 9258418	A	19920316	200038

Priority Applications (No Type Date): JP 9258418 A 19920316

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5255567	A	10	C08L-051/04		
JP 3063868	B2	10	C08L-051/00		Previous Publ. patent JP 5255567

Abstract (Basic): JP 5255567 A

Water-based dispersion with a mean particle dia. of up to 0.3 microns of coloured resin is obtd. by emulsion-polymerising (A) a monomer mixt. consisting of 10-80 wt.% of a conjugate diene monomer, 0.5-10 wt.% of a carboxyl gp.-contg. ethylenically unsatd. monomer and 10-89.5 wt.% of another copolymerisable ethylenically unsatd. monomer to give seed particles, emulsion-polymerising a mixt. of the seed particles and (B) a monomer mixt. consisting of 5-30 wt.% of a cyano gp.-contg. ethylenically unsatd. monomer, 1-20 wt.% of a carboxyl gp.-contg. ethylenically unsatd. monomer (CM), 1-20 wt.% of a glycidyl gp.-contg. ethylenically unsatd. monomer (GM) and 30-93 wt.% of another copolymerisable ethylenically unsatd. monomer and dyeing the obtd. laminar structure emulsion copolymer with a dye.

Pref. (B) has a wt. ratio of (CM):(GM) of 25:75-75:25 and the carboxyl and glycidyl gps. are crosslinked in (B). A wt. ratio of (A):(B) = 6.94-50:50.

USE/ADVANTAGE - The water-based dispersions of coloured resins have various clear hues, excellent water, light, chemical, solvent and friction resistance, long storage stability and thermosetting properties and are useful for construction materials, printing, printing inks and writing instrument inks and in fields requiring thermal crosslinking.

Dwg.0/0

Title Terms: WATER; BASED; DISPERSE; COLOUR; RESIN; PRINT; INK; OBTAIN;
EMULSION; POLYMERISE; MONOMER; MIXTURE; CONTAIN; CONJUGATE; DIENE;
ETHYLENIC; UNSATURATED; MONOMER; FUNCTION; MONOMER; MIXTURE; DYE

Derwent Class: A12; A14; A84; A97; G02

International Patent Class (Main): C08L-051/00; C08L-051/04

International Patent Class (Additional): C08F-279/02; C09D-011/10

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-B01A; A04-D01; A04-F01; A05-A04; A07-B; A10-B03
; A11-A01; A12-W07D; G02-A04A

Plasdoc Codes (KS): 0007 0226 0306 0307 0384 0418 0419 0503 0538 0608 1061
1095 2020 2105 2122 2123 2504 2542 2572 2573 2602 2607 2608 2609 2658
2691 2810 2812 3014 3056 3152 3159 3243 3285

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 02& 030 034 055 056 072 074 075 077 081 082 085 117 122 231 27&
28& 353 37- 393 397 436 473 479 51& 532 536 54& 541 545 548 549 59&
597 599 613 641 656 659 679

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; G0022-R D01 D51 D53 D60 F35-R; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022
D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; G0828-R G0817 D01 D12 D10
D51 D54 D56; R00806 G0828 G0817 D01 D02 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D84
; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88;

S9999 S1025 S1014; M9999 M2073; H0328; L9999 L2528 L2506; L9999 L2551 L2506; H0022 H0011; S9999 S1489 S1478 S1456; P0328; P1741; P0088; P0351

002 017; G0022-R D01 D51 D53 F12 D60 F35-R F47; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41; R01078 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D84 F12; R00800 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D58 D63 D87 F47 F41; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35; M9999 M2073; L9999 L2528 L2506; L9999 L2551 L2506; H0328; H0033 H0011; S9999 S1490 S1478 S1456; S9999 S1025 S1014; P1741; P0088

003 017; ND04; Q9999 Q6826-R; Q9999 Q8797 Q8775; Q9999 Q8775-R; Q9999 Q8242 Q8173; B9999 B4397 B4240; B9999 B4580 B4568; B9999 B4615 B4568; B9999 B4706-R B4568; B9999 B4626 B4568; B9999 B5367 B5276; B9999 B3532 B3372

Derwent Registry Numbers: 0195-S; 0460-S; 0479-S; 0708-S; 0800-S; 0806-S; 0951-S; 1078-S; 1151-S; 1737-S

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255567

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K X	7142-4 J		
C 0 8 F 279/02	M Q P	7142-4 J		
// C 0 9 D 11/10	P T P	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号	特願平4-58418	(71)出願人	591064508 御国色素株式会社 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1
(22)出願日	平成4年(1992)3月16日	(72)発明者	和木 稔 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御 国色素株式会社内
		(72)発明者	長畠 周一 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御 国色素株式会社内
		(74)代理人	弁理士 佐木 啓二 (外2名)

(54)【発明の名称】 着色樹脂の水性分散体

(57)【要約】

【目的】 耐水性、耐光性に非常にすぐれ、加えて耐薬品性、耐溶剤性、長期貯蔵安定性、耐摩擦性などにもすぐれ、かつ色相が非常に鮮明であり、建材、捺染、印刷用インキ、筆記具用インキなどの着色に有用なうえ、さらに熱硬化性を有し熱架橋を必要とする分野にも有用な着色樹脂の水性分散体を提供すること。

【構成】 共役ジエン系単量体10~80重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体0.5~10重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体10~89.5重量%からなる単量体混合物(A)を乳化重合してなる種粒子に、シアノ基含有エチレン性不飽和単量体5~30重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体1~20重量%、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体1~20重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体30~99重量%からなる単量体混合物(B)を加えて乳化重合することによりえられる層構造型乳化共重合体を染料で着色してなる平均粒子径が0.3μm以下の着色樹脂の水性分散体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエン系単量体10~80重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体0.5~10重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体10~89.5重量%からなる単量体混合物(A)を乳化重合してなる種粒子に、シアノ基含有エチレン性不飽和単量体5~30重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体1~20重量%、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体1~20重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体30~93重量%からなる単量体混合物(B)を加えて乳化重合することによりえられる層構造型乳化共重合体を染料で着色してなる平均粒子径が0.3 μm以下の着色樹脂の水性分散体。

【請求項2】 単量体混合物(A)と単量体混合物(B)との重量比が6:94~50:50であることを特徴とする請求項1記載の着色樹脂の水性分散体。

【請求項3】 単量体混合物(B)が、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体とグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体との重量比が25:75~75:25であり、カルボキシル基とグリシジル基が架橋されたものである請求項1記載の着色樹脂の水性分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は着色樹脂の水性分散体に関する。さらに詳しくは、建材、捺染、印刷用インキ、筆記具用インキなどに好適に使用しうる着色樹脂の水性分散体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から印刷用インキ、筆記具用インキなどには水分散顔料や水溶性染料などが用いられている。

【0003】しかしながら、水分散顔料は、ボールミル、サンドミルなどの分散機械によって顔料粒子を水中に細かく分散する必要があるため、その工程が煩雑になるばかりでなく、経時的に水分散顔料が凝集沈澱することがあるため、その分散安定性がわるく、品質管理面に問題があった。

【0004】一方、水溶性染料は、水分散顔料と比して色数の豊富さ、色相の鮮明さにすぐれたものであるが、染料自体が水溶性を呈するものであるため、耐水性に劣り、かつ耐光性もわるいという欠点がある。

【0005】そこで、前記水分散顔料および水溶性染料の欠点を解消する方法として、特開平1-197582号公報に記載されているように、共重合体ラテックスに染料ポリマーを吸着させる方法が提案されているが、かかる方法によってえられた染料は、耐水性が向上したものであるとはいっても、未だ耐溶剤性に劣り、また染料ポリマー自体が熱可塑性のものであるため、熱硬化性塗料などの用途に不向きのものであった。

【0006】また、特開平4-7367号公報には、グリシジ

ル基含有不飽和単量体とカルボキシル基含有不飽和単量体を部分的に架橋することにより、このような染料の耐薬品性、耐溶剤性は向上することが記載されているが、長期貯蔵安定性、耐摩擦性、密着性などの物性については、まだ問題を有するものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、前記水溶性染料の欠点である耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、長期保存安定性および耐摩擦性などの諸物性を同時に改善し、かつ水溶性染料が本来有する色数の豊富さ、色調の鮮明さを損なうことなく、印刷用インキ、筆記具用インキのみならず、建材、捺染、塗料などにも幅広く使用しうる着色樹脂の水性分散体をうるべく鋭意研究を重ねた結果、前記諸物性をすべて同時に具備することは勿論のこと、種々の用途にも好適に使用しうる着色樹脂の水性分散体をようやく見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は共役ジエン系単量体10~80重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体0.5~10重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体10~89.5重量%からなる単量体混合物(A)を乳化重合してなる種粒子に、シアノ基含有エチレン性不飽和単量体5~30重量%、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体1~20重量%、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体1~20重量%およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体30~93重量%からなる単量体混合物(B)を加えて乳化重合することによりえられる層構造型乳化共重合体を染料で着色してなる平均粒子径が0.3 μm以下の着色樹脂の水性分散体に関する。

【0009】

【作用および実施例】本発明の単量体混合物(A)に用いられる共役ジエン系単量体には、たとえばブタジエン、イソプレンなどがあり、えられる着色樹脂に成膜性を付与するとともに密着性を向上せしめる成分として用いられるものであるが、さらに粒子比重の低下により貯蔵安定性も飛躍的に向上する。前記共役ジエン系単量体の使用量は、単量体混合物(A)中に10~80%(重量%、以下同様)、なかんづく25~70%含有されるように調整される。かかる共役ジエン系単量体の使用量が10%未満であればあいには、成膜性が不十分となり、かつ粒子比重の低下による貯蔵安定性の向上効果も少ない。また、80%をこえるばあいには、塗膜のべたつきや耐溶剤性の低下が発生する。

【0010】本発明の単量体混合物(A)に用いられるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体は、いずれもカルボキシル基を分子中に少なくとも1個含有するエチレン性不飽和単量体で、えられる染料の耐溶剤性や耐水性を向上せしめる成分として用いられるものであり、

たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ブテントリカルボン酸などの多価カルボン酸；マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノエチルなどの少なくとも1個のカルボキシル基を有する多価カルボン酸の部分エステル化物などがあげられる。前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体混合物

(A) 中に0.5～10%、なかんづく1～5%含有されるように調整される。かかるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量が0.5%未満であるばあいには、耐溶剤性やコロイドとしての安定性が不充分となる。また、10%をこえるばあいには、えられる層構造型乳化共重合体の粘度が高くなるとともに耐水性が不充分となる。

【0011】本発明の単量体混合物(A)に用いられるその他のエチレン性不飽和単量体は、共役ジエン系単量体およびカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体と共重合可能な単量体であればよく、たとえば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸プロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロ

【0012】また、単量体混合物(A)に、以下に述べる本発明の単量体混合物(B)に用いられるシアノ基含有エチレン性不飽和単量体およびグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体を、本発明の層構造型乳化共重合体の諸物性を低下させない範囲で使用してもよい。これらの単量体は単独で使用してもよいし、2種以上の混合物として使用してもよい。

【0013】本発明の単量体混合物(B)に用いられるシアノ基含有エチレン性不飽和単量体は、染料の着色度および耐光性を向上せしめる成分として用いられるものであり、たとえばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。前記シアノ基含有エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体混合物(B)中に5～30%、なかんづく10～25%含有されるように調整される。かかるシアノ基含有エチレン性不飽和単量体の使用量が5%未満であるばあいには、えられる層構造型乳化共重

合体に染料が充分に吸着せず、また耐光性がわるく、かつ色相が不鮮明となる。また、30%をこえるばあいには、乳化重合時の安定性が低下し、凝集物の発生量が増加する。

【0014】本発明の単量体混合物(B)に用いられるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体は、染料の発色性および鮮明度を向上せしめる成分として用いられるものであるが、さらに下記グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体と架橋して耐薬品性および耐溶剤性を向上せしめて強靱な乳化共重合体を与える働きを有するものであり、前記単量体混合物(A)に用いられるものが用いられる。前記カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体混合物(B)中に1～20%、なかんづく5～15%含有されるように調整される。かかるカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量が1%未満であるばあいには、色相に鮮明さがなくなり、かつ耐溶剤性やコロイド粒子としての安定性が不充分となる。また、20%をこえるばあいには、えられる層構造型乳化共重合体の粘度が高くなるとともに耐水性がわるくなる。

【0015】本発明の単量体混合物(B)に用いられるグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体は、染料の着色度を向上せしめる成分として用いられるものであり、たとえばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのようなエチレン性不飽和酸グリシジルエステル；アリールアルコールグリシジルエーテルなどのような不飽和アルコールのグリシジルエーテルなどがあげられる。前記グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体混合物(B)中に1～20%、なかんづく2～15%含有されるように調整される。かかるグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体の使用量が1%未満であるばあいには、着色濃度が大きくなり、またグリシジル基とカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体中のカルボキシル基との架橋の比率が小さくなって、えられる染料の耐溶剤性、耐薬品性などがわるくなる。また、20%をこえるばあいには、えられる層構造型乳化共重合体の粘度が高くなり、かつ乳化重合が困難となる。

【0016】本発明の単量体混合物(B)に用いられるその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体は、前記単量体混合物(A)に用いられるものでよいが、えられる層構造型乳化共重合体に硬質性を付与するとともに耐光性を向上せしめる単量体がさらに好適である。このようなものとしては、たとえばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、スチレン、 α -メチルスチレンなどがあげられる。前記その他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体混合物(B)中に30～93%、なかんづく45～83%含有されるように調整される。

【0017】本発明の着色樹脂の水性分散体は、共役ジエン系単量体、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単

10

20

30

40

50

量体およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体からなる単量体混合物(A)を乳化重合したものを種粒子として、さらにこれに、シアノ基含有エチレン性不飽和単量体、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体からなる単量体混合物(B)を加えて乳化重合することによりえられる層構造型乳化共重合体を染料で着色してなるものである。

【0018】本発明において単量体混合物(A)と単量体混合物(B)との重量比は6:94~50:50、なかんづく10:90~40:60である。単量体混合物(A)と(B)との配合比率が6:94未満のばあいには、成膜性が不充分となるとともに密着性が低下する。さらに粒子比重の低下による効果が無くなり、貯蔵安定性もわるくなる。また、50:50をこえるばあいには、塗膜のべたつきや耐溶剤性の低下が発生する。これは単量体混合物(B)の量が少ないため、種粒子であるべき単量体混合物(A)の乳化共重合体が粒子表面に露出するためと考えられる。

【0019】本発明における単量体混合物(B)中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体とグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体との配合比率は重量比で25:75~75:25、なかんづく30:70~70:30であり、この配合比率範囲内で両者のカルボキシル基とグリシジル基とのあいだで架橋を生ぜしめ、耐薬品性、耐水性などの物性を向上させる。両者の配合比率が前記範囲に含まれないばあいには、両基のあいだの架橋により向上する前記各特性は低下する。

【0020】本発明の着色樹脂の水性分散体に用いられる層構造型乳化共重合体は、前記したごとく、共役ジエン系単量体、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体からなる単量体混合物(A)を乳化重合したものを種粒子として、さらにこれに、シアノ基含有エチレン性不飽和単量体、カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体およびその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体からなる単量体混合物(B)を加えて乳化重合することによりえられる。

【0021】前記層構造型乳化共重合体を調製するに際しては、通常の乳化重合法を採用しうる。

【0022】まず、種粒子を乳化重合により調製するが、その方法についてはとくに制限はなく、回分式乳化重合、半回分式乳化重合、連続式乳化重合のいずれでもよい。重合温度についてもとくに限定されない。またこれに包接させるべく乳化重合を前記種粒子と同様にして行うが、該乳化重合の様式についてもなんら制限はない。さらに本発明の着色樹脂の水性分散体に用いられる層構造型乳化共重合体を効率よくえるためには、種粒子

の重合転化率が80%以上であることが望ましい。

【0023】本発明における単量体混合物(B)中のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体に含まれるカルボキシル基と、グリシジル基含有エチレン性不飽和単量体に含まれるグリシジル基との架橋反応を効果的に進行させるために、たとえばN,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミンなどの架橋反応を促進させる働きを有するアミン触媒を添加してもよい。

【0024】乳化重合の際に用いられる界面活性剤としては、通常の乳化重合の際に用いられているものであればとくに限定はない。かかる界面活性剤の具体例としては、たとえばステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウムなどの脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキル硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩；アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルナフタレンスルホン酸塩；アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどのアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウムなどのポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリカルボン酸系高分子界面活性剤などの陰イオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットなどのポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどのソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエートなどのグリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレングリコールモノラウレートなどのポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。これらの界面活性剤は、通常単独でまたは2種以上を混合して用いられる。本発明においては、前記界面活性剤の使用量は、単量体混合物(A)、(B)いずれのばあいにおいても、重合に供せられる単量体混合物100部(重量部、以下同様)に対して0.1~3部であり、該範囲の量で重合中の微細な凝集物や反応器壁へのスケール付着の極めて少ない安定な重合が可能である。

【0025】また乳化重合の際に用いられる重合開始剤としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素水などの水溶性重合開始剤；過酸化ベンゾイル、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2

アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性重合開始剤；過酸化物を重亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と組み合わせたレドックス系の重合開始剤などをあげることができる。前記重合開始剤の使用量は、単量体混合物 (A)、(B) いずれのばあいにおいても、重合に供せられる単量体混合物100部に対して0.1～3部が重合のコントロールやえられる乳化物の物性の点で好ましい。

【0026】また必要に応じて、乳化重合の際にたとえばメルカプタン類、キサントゲンジスルフィド類、ハロゲン化炭化水素類などの分子量調整剤を使用することができる。

【0027】乳化重合の際の系内に含まれる全単量体の濃度はとくに限定されるものではないが、通常種粒子を調製するばあいには10～40%であり、層構造型乳化共重合体を調製するばあいには30～60%であることが好ましい。

【0028】また、重合後に残留しているラジカル開始剤の影響を排除するために、亜硝酸ナトリウム、硫酸ヒドロキシルアミンなどの重合禁止剤を添加してもよい。

【0029】なお、本発明においては、前記乳化重合によってえられた層構造型乳化共重合体の数平均粒子直径（以下、平均粒子径という）は、0.3 μ mをこえるばあいには、沈澱物が生じやすくなって経時安定性がわるくなる傾向にあるので、平均粒子径は0.3 μ m以下であることが好ましい。

【0030】前記層構造型乳化共重合体の染料による着色は、常法によって行ないうる。その方法の一例をあげれば、たとえば乳化重合時に染料の存在下で乳化重合を行なう方法、えられた層構造型乳化共重合体をあとから染料で着色する方法などがあるが、本発明はかかる方法のみに限定されるものではない。

【0031】本発明に用いられうる染料としては、たとえばアゾ系、オキサジン系、フタロシアニン系などの直接染料；スルホン基やカルボキシル基を有するアゾ系、アントラキノ系、トリフェニルメタン系、ニトロ系、ニトロソキサンテン系などの酸性染料；アミノ基またはその誘導基を有するトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、キサンテン系、アジン系、チアジン系、オキサジン系などの塩基性染料；アゾ系、ニトロアシルアミン系、アントラキノ系などの分散染料などがあげられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。なお、前記染料のほかにも、鮮明な色相を必要とする用途に対しては、蛍光染料などを用いることができる。前記染料は通常単独でまたは2種以上を混合して用いられる。前記染料の使用量は、その種類、えられた分散体の用途などによって異なるので一概には決定することができないが、通常層構造型乳化共重合体（樹脂固形分）100部に対して0.1～20部であることが好ましい。

【0032】本発明においては、たとえば分散体としての各種物性を向上せしめるために、必要に応じて通常用

いられているたとえば防腐剤、防カビ剤、消泡剤、紫外線吸収剤などの添加剤、水溶性有機溶剤、水溶性樹脂、エマルジョンなどのバインダー類を、層構造型乳化共重合体を乳化重合する際に添加してもよい。

【0033】つぎに本発明の着色樹脂の水性分散体を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0034】実施例1

還流冷却管付反応容器に、ブタジエン60部、スチレン38部、メタクリル酸2部、モードシルメルカプタン0.15部、イオン交換水270部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4.0部、炭酸水素ナトリウム0.2部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩0.05部および過硫酸カリウム0.5部を仕込み、攪拌混合しながらチッ素気流下で昇温し80℃で6時間反応させ種粒子をえた。

【0035】別の還流冷却管付反応容器に、前記種粒子20部（乾燥重量部）、イオン交換水59部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、イオン交換水32部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部、スチレン50部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸10部およびN、N-ジメチルエタノールアミン0.1部を仕込み、充分に攪拌してモノマーエマルジョンを調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。モノマーエマルジョンを滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0036】モノマーエマルジョンの滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、層構造型乳化共重合体をえた。

【0037】えられた層構造型乳化共重合体100部に染料としてベシックイエロー51（商品名：カヤクリルイエロー3G-S、日本化薬（株）製）3部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部およびイオン交換水20部の混合物を常温にて加え、2時間かけて徐々に90℃まで昇温したあと1時間保ったのち室温まで冷却し、樹脂固形分39.4%、粘度8.5 cP、平均粒子径0.14 μ mの黄色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0038】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を下記の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0039】つぎに、この着色樹脂の水性分散体120部にエチレングリコール50部およびイオン交換水130部を混合攪拌して黄色の筆記具用水性インキをえた。このインキを用いて筆記試験を行なったところ、ペン先からの流出性およびドライアップ性にすぐれ、また描画試験を行なったところ、筆記500mでかすれはなかった。

【0040】(貯蔵安定性) 60℃の恒温槽の中に、着色樹脂の水性分散体を密閉したガラス容器を入れ、6カ月間静置し、異常があるかどうか目視にて確認し、貯蔵安定性を評価した。

【0041】異常とは、沈澱物などの発生、増粘などの粘度変化が生じた状態をいう。

【0042】表中、「○」は異常なし、「×」は異常ありを示す。

【0043】(耐水性) 着色樹脂の水性分散体をセント紙にバーコーター#10で塗工し、乾燥させてその塗工紙を水に1分間浸漬し、溶出するかどうかを目視にて確認し、耐水性を評価した。

【0044】溶出とは、着色樹脂の水性分散体が塗工した紙から多少にかかわらずにじみ出たことをいう。

【0045】表中、「○」は溶出なし、「×」は溶出ありを示す。

【0046】(耐光性) 耐水性試験で用いた塗工紙をカーボンアークフェードメーターで紫外線の照射を行ない、JIS L-0841ブルースケール8等級を用いて退色度合いを目視にて確認し、以下の判定基準にしたがって耐光性を評価した。

【0047】(判定基準)

1: 色の変退色がブルースケール1級と同程度
2: 色の変退色がブルースケール2級と同程度
3: 色の変退色がブルースケール3級と同程度
4: 色の変退色がブルースケール4級と同程度
5: 色の変退色がブルースケール5級と同程度
6: 色の変退色がブルースケール6級と同程度
7: 色の変退色がブルースケール7級と同程度
8: 色の変退色がブルースケール8級と同程度
なお、1〜3等級は、耐光性に劣り、実用的でないことを示す。

【0048】(耐薬品性) 耐水性試験で用いた塗工紙を1%塩酸水溶液(耐酸性)および1%水酸化ナトリウム水溶液(耐アルカリ性)にそれぞれ1分間浸漬し、インキが溶出するかどうか目視にて確認し、耐酸性および耐アルカリ性を評価した。

【0049】溶出とは、着色樹脂の水性分散体が塗工した紙から多少にかかわらずにじみ出たことをいう。

【0050】表中、「○」は溶出なし、「×」は溶出ありを示す。

【0051】(耐溶剤性) 耐水性試験で用いた塗工紙をイソプロピルアルコールに1分間浸漬し、溶出するかどうか目視にて確認し、耐溶剤性を評価した。

【0052】溶出とは、着色樹脂の水性分散体が塗工した紙から多少にかかわらずにじみ出たことをいう。

【0053】表中、「○」は溶出なし、「×」は溶出ありを示す。

【0054】(耐摩擦性) 耐水性試験で用いた塗工紙に字振式耐摩擦試験機で荷重200 gを5回かけて、塗工紙

に着色樹脂の水性分散体がどの程度残っているかを目視にて確認し、耐摩擦性を評価した。

【0055】表中、「○」は大部分残る、「×」はほとんど残らずを示す。

【0056】(架橋判定) 着色樹脂の水性分散体を乾燥して粉末化し、テトラヒドロフラン 200ml中に1.0g溶解し、濾紙を用いて濾過を行ない不溶解分があるかどうかを調べて架橋の有無の判定を行なった。わずかでも不溶解分があれば架橋していると評価した。

【0057】実施例2

還流冷却管付反応容器に、実施例1でえられた種粒子40部(乾燥重量部)、イオン交換水40部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン50部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸10部およびN、N-ジメチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。単量体混合物を滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0058】単量体混合物の滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、層構造型乳化共重合体をえた。

【0059】えられた層構造型乳化共重合体100部に染料としてアシッドレッド52(商品名: ソラーローダミンB、住友化学工業(株)製)5部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム7部およびイオン交換水20部の混合物を常温にて加え、2時間かけて徐々に90℃まで昇温したあと1時間保ったのち室温まで冷却し、樹脂固形分38.9%、粘度14.0cP、平均粒子径0.22μmの鮮明なピンク色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0060】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0061】さらに、この着色樹脂の水性分散体10部にレジューサ(ミネラル・ターペンの60%乳化物)80部と固着剤(アクリルエマルジョン)10部を混合攪拌したのち、シルクスクリーン法で綿布に印捺し、130℃で3分間ベーキングを行なった。このものは風合いがよく耐ドライクリーニング性などにすぐれたものであった。

【0062】実施例3

還流冷却管付反応容器に、実施例1でえられた種粒子40部(乾燥重量部)、イオン交換水40部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン50部、メタクリル酸メチル18部、アクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸10部およびN、N

ージメチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。単量体混合物を滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0063】単量体混合物の滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、層構造型乳化共重合体をえた。

【0064】えられた層構造型乳化共重合体100部に染料としてベーシックブルー54(商品名:カチロンブルーBRHL、保土谷化学工業(株)製)1部、ベーシックイエロー40(商品名:カチロンブリリアントフラビン10GFH、保土谷化学工業(株)製)3部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム4部およびイオン交換水20部の混合物を常温にて加え、2時間かけて徐々に90℃まで昇温したあと1時間保ったのち室温まで冷却し、樹脂固形分39.3%、粘度15.0cP、平均粒子径0.12μmの鮮明な緑色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0065】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0066】さらに、この着色樹脂の水性分散体20部、アクリルエマルジョン40部、オレフィン系ワックス乳化物1部、イソプロピルアルコール3部およびイオン交換水36部を混合攪拌して印刷用水性インキをえた。この水性インキを用いてライナー紙上にグラビア印刷したものは耐摩擦性、機上安定性などにすぐれたものであった。

【0067】実施例4

還流冷却管付反応容器に、実施例1でえられた種粒子40部(乾燥重量部)、イオン交換水40部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン35部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸10部、メタクリル酸n-ブチル15部およびN、N-ジメチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。単量体混合物を滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0068】単量体混合物の滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、層構造型乳化共重合体をえた。

【0069】えられた層構造型乳化共重合体100部に染料としてディスパースバイオレット77(商品名:カヤロンポリエステルバイオレット3RL-S、日本化薬(株)製)2部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル4部およびイオン交換水20部の混合物を常温に

て加え、2時間かけて徐々に90℃まで昇温したあと1時間保ったのち室温まで冷却し、樹脂固形分38.3%、粘度16.4cP、平均粒子径0.12μmの紫色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0070】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0071】さらに、この着色樹脂の水性分散体10部を紙パルプ100部(LBKP:NBKP=1:1)に添加し、これをタッピ式角型シートマシンにて抄造した。できあがった抄紙は、耐光性、耐水性などにすぐれたものであった。

【0072】実施例5

還流冷却管付反応容器に、ブタジエン35部、スチレン60部、メタクリル酸5部、トードデシルメルカプタン0.1部、イオン交換水270部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4.0部、炭酸水素ナトリウム0.2部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩0.05部および過硫酸カリウム0.5部を仕込み、攪拌混合しながらチッ素気流下で昇温し80℃で6時間反応させ種粒子をえた。

【0073】別の還流冷却管付反応容器に、前記種粒子40部(乾燥重量部)、イオン交換水85部、ラウリル硫酸ナトリウム1部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム3部および染料としてディスパースレッド60(商品名:スミカロンレッドE-FBL、住友化学工業(株)製)5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン52部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸8部およびN、N-ジエチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。単量体混合物を滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0074】単量体混合物の滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、樹脂固形分39.5%、粘度12.8cP、平均粒子径0.13μmの赤色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0075】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0076】さらに、この着色樹脂の水性分散体20部と水性アルキッド樹脂80部を混合攪拌して赤色の水性塗料をえた。この塗料を用いて電着焼付をしたものは平滑性、耐溶剤性、密着性などにすぐれたものであった。

【0077】実施例6

還流冷却管付反応容器に、実施例5でえられた種粒子40部(乾燥重量部)、イオン交換水85部、ラウリル硫酸ナ

トリウム1部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム3部および染料としてベーシックオレンジ22(商品名:カチロンオレンジRH、保土谷化学工業(株)製)5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン52部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル8部、メタクリル酸5部およびN,N-ジエチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。単量体混合物を滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0078】単量体混合物の滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、樹脂固形分40.0%、粘度19.5cP、平均粒子径0.15μmのオレンジ色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0079】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0080】つぎに、この着色樹脂の水性分散体120部にグリセリン20部、尿素30部およびイオン交換水130部を混合攪拌してオレンジ色の筆記具水性インキをえた。このインキを用いて筆記試験を行なったところ、ペン先からの流出性、およびドライアップ性にすぐれ、また描画試験を行なったところ、筆記500mでかすれはなかった。

【0081】比較例1

反応容器にポリビニルアルコール10部、染料としてダイレクトオレンジ6(商品名:ニッポンオレンジGGコンク、住友化学工業(株)製)3部およびイオン交換水87部を仕込み、20℃で1時間攪拌してオレンジ色の水性分散体をえた。

【0082】えられた水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0083】比較例2

反応容器にスチレン-マレイン酸樹脂8部、染料としてベーシックレッド14(商品名:カチロンブリリアントレッド4GH、保土谷化学工業(株)製)4部およびイオン交換水88部を仕込み、50℃で1時間攪拌して赤色の水性分散体をえた。

【0084】えられた水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0085】比較例3

実施例2において、単量体混合物を調製する際に用いたスチレンの量を27部に、メタクリロニトリルの量を40部

に変更したほかは、実施例2と同様にして層構造型乳化合重合体をえた。えられた層構造型乳化合重合体は凝集物が多いものであった。

【0086】この層構造型乳化合重合体を用いて、実施例2と同様にして樹脂固形分37.6%、粘度28.7cP、平均粒子径0.34μmの鮮明なピンク色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0087】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0088】比較例4

実施例3において、単量体混合物を調製する際に用いたスチレンの量を55部に変更し、メタクリル酸グリシジルを用いなかったほかは、実施例3と同様にして層構造型乳化合重合体をえた。

【0089】えられた層構造型乳化合重合体を用いて、実施例3と同様にして樹脂固形分38.9%、粘度17.4cP、平均粒子径0.17μmの鮮明な緑色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0090】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0091】比較例5

還流冷却管付反応容器に、スチレン98部、メタクリル酸2部、トードデシルメルカプタン0.15部、イオン交換水270部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム4.0部、炭酸水素ナトリウム0.2部、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩0.05部および過硫酸カリウム0.5部を仕込み、攪拌混合しながらチッ素気流下で昇温し80℃で6時間反応させ種粒子をえた。

【0092】別の還流冷却管付反応容器に、前記種粒子40部(乾燥重量部)、イオン交換水40部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5部を仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン50部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸10部およびN,N-ジメチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、チッ素気流下で3時間かけて前記反応容器に滴下した。単量体混合物を滴下する際に反応容器に過硫酸アンモニウムの5%水溶液14部を添加して反応を開始させた。

【0093】単量体混合物の滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、層構造型乳化合重合体をえた。

【0094】えられた層構造型乳化合重合体100部に染料としてベーシックイエロー51を3部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム2部およびイオン交換水20部

の混合物を常温にて加え、2時間かけて徐々に90℃まで昇温したあと1時間保ったのち室温まで冷却し、樹脂固形分39.4%、粘度9.2 cP、平均粒子径0.11μmの黄色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0095】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0096】比較例6

還流冷却管付反応容器に、実施例5でえられた種粒子15部（乾燥重量部）、ラウリル硫酸ナトリウム1部、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム3部および染料としてディスパースレッド60を5部仕込み、80℃に昇温した。これと並行して別の容器に、スチレン50部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部、メタクリル酸10部およびN、N-ジエチルエタノールアミン0.1部を仕込み単量体混合物を調製し、実施例5と同様にして樹脂固形分38.4%、粘度51.2cP、平均粒子径0.11μmの赤色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0097】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0098】比較例7

還流冷却管付反応容器に、イオン交換水60部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部を仕込み、80℃に昇温した。

【0099】内温を80℃に保ったまま、チッ素気流下でスチレン2部を添加し、攪拌したのち過硫酸アンモニウムの5%水溶液10部を添加して反応を開始させた。

【0100】1時間反応させたのち、並行して別の容器に調製したイオン交換水40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部、スチレン48部、メタクリル酸メチル18部、メタクリロニトリル17部、メタクリル酸グリシジル5部およびメタクリル酸10部のモノマーエマルジョンを3時間かけて前記反応容器に滴下した。その際、過硫酸アンモニウムの5%水溶液6部も同時に滴下した。

【0101】モノマーエマルジョンの滴下終了後、80℃に保ちながらさらに2時間にわたって反応を続けたのち、室温まで冷却して反応を完結させ、乳化共重合体をえた。

【0102】えられた乳化共重合体100部に染料としてディスパースバイオレット77を3部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム3部およびイオン交換水20部の混合物を常温にて加え、2時間かけて徐々に90℃まで昇温したあと1時間保ったのち室温まで冷却し、樹脂固形分38.5%、粘度9.0 cP、平均粒子径0.10μmの紫色の着色樹脂の水性分散体をえた。

【0103】えられた着色樹脂の水性分散体の貯蔵安定性、耐水性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩擦性および架橋の有無を実施例1と同様の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0104】

【表1】

表 1

実施例番号	貯蔵安定性	耐水性	耐光性	耐酸性	耐アルカリ性	耐溶剤性	耐摩擦性	架橋の有無
1	○	○	4	○	○	○	○	あり
2	○	○	4	○	○	○	○	あり
3	○	○	4	○	○	○	○	あり
4	○	○	5	○	○	○	○	あり
5	○	○	5	○	○	○	○	あり
6	○	○	4~5	○	○	○	○	あり
比較例								
1	○	×	1	×	×	×	×	なし
2	○	×	2	×	×	×	○	なし
3	×	○	4	○	○	○	○	あり
4	○	○	4	○	○	×	○	なし
5	×	○	4	○	○	○	×	あり
6	○	○	3~4	○	○	×	○	あり
7	×	○	5	○	○	○	×	あり

【0105】

【発明の効果】本発明の着色樹脂の水性分散体は、従来の水溶性染料の欠点である耐水性および耐光性に飛躍的にすぐれたものであり、加えて耐薬品性、耐溶剤性、長期貯蔵安定性、耐摩擦性などにもすぐれ、かつ色数が豊富で色相が非常に鮮明であるため、たとえば建材、捺 *

40* 染、印刷用インキ、筆記具用インキなどの着色に有用である。また、本発明の着色樹脂の水性分散体は熱硬化性を有するものであるため、とくに熱架橋を必要とする分野にも有用であり、今後種々の用途に幅広く使用されることが期待されるものである。